

André Nonat

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides UMR CNRS – Université de Bourgogne, Dijon, France

C-S-H i właściwości betonu

C-S-H and concrete properties

1. Wprowadzenie

Beton jest niezbędnym produktem, zapewniającym spełnienie potrzeb społeczeństwa w zakresie budownictwa mieszkaniowego bezpiecznego i na dobrym poziomie, a także rozwijanie infrastruktury. Jest on równocześnie tanim oraz zużywającym mało energii materiałem, wytwarzanym z łatwo dostępnych i pospolitych w skorupie ziemskiej surowców. Oprócz wody jest on najbardziej masowo zużywanym materiałem na naszej planecie. Wiąże się to wynika z łatwości z jaką mieszanina szarego proszku, piasku kruszywa i wody można przetworzyć w materiał, który daje się formować dając różne kształty w temperaturze pokojowej. Te wyjątkowe właściwości opierają się na przemianie jakiej ulega cement zmieszany z wodą, którą nazywamy hydratacją. Biorąc pod uwagę cementy produkowane z klinkieru portlandzkiego, których głównymi składnikami są krzemiany wapniowe (odpowiednio krzemian trójwapniowy i dwuwapniowy a więc alit i belit, patrz tablica 1) to zasadniczym produktem hydratacji jest uwodniony krzemian wapniowy zwany C-S-H. Jest to faza decydująca o głównych właściwościach betonu, od pierwszych godzin twardnienia aż do długich

okresów jego eksploatacji. Niniejsza praca omawia charakterystykę i właściwości C-S-H od mechanizmów jego powstawania i wiążących się z tym właściwości betonu.

Tablica 1 / Table 1

PRZECIĘTNY SKŁAD FAZOWY CEMENTÓW PORTLANDZKICH (1,2)
AVERAGED MINERALOGICAL COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT
SEE FOR EXAMPLE (1, 2)

(2) Phase	Ca ₃ SiO ₅	Ca ₂ SiO ₄	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	CaSO ₄
% weight	50-80	20-40	2-10	1-15	2-5

2. Co to jest C-S-H

2.1. Żel C-S-H

W stosunku do zhydratyzowanego zaczynu cementowego używa się zwykle terminu „żel C-S-H”. W dosyć powszechnej opinii jest

1. Introduction

Concrete is an essential product, providing society with what it needs in terms of safe, comfortable housing and reliable infrastructure. It is a low cost, low energy material made from the most widely available elements on earth. Besides water, it is the most used material on the planet. This success stems from the ease with which a mixture of grey powder, sand, gravels and water can be transformed into a highly functional solid of readily manipulated shapes at room temperature. This unique behaviour is due to the transformation of the mix of the cement powder with water upon the time, so called hydration. Considering Portland clinker based cements which are mainly composed of calcium silicate phases (tricalcium and dicalcium silicate, respectively alite and belite, see Table 1), the main hydration product is calcium silicate hydrate so called C-S-H and it is responsible for the main properties of concrete from the early age to the long term. This paper deals with the characteristics and properties of C-S-H, how does it form and the consequences on concrete properties.

2. What is C-S-H

2.1. C-S-H gel

Referring to the hydrated cement paste, one generally speaks about “C-S-H gel”. Many people associate an amorphous material with this term. This idea probably comes from the fact

that the most common way to observe the microstructure of the hydrated cement paste is Scanning Electron Microscopy (SEM). This technique imposes such conditions of observation under high

to równoznaczne z określeniem materiał bezpostaciowy. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że podstawowym narzędziem do obserwacji mikrostruktury hydratyzowanego zaczynu cementowego jest elektronowa mikroskopia skaningowa. Technika ta stwarza takie warunki obserwacji w wysokiej próżni, które powodują odwodnienie hydratów i zamiast zhydratyzowanego zaczynu cementowego powstaje w ich miejsce nieokreślony, ciągły materiał. Jednak ten materiał nie jest bezpostaciowy.

2.2. Żel

Everest definiuje żel jako „materiał rozproszony, w którym siły przyciągające pomiędzy cząstkami fazy rozproszonej są tak silne, że cały układ tworzy sztywną więźbę i pod małymi naprężeniami wykazuje sprężystość”. C-S-H w hydratyzowanym zaczynie cementowym spełnia dokładnie tę definicję. Rzeczywiście odtworzenie obrazu płaskiej powierzchni zhydratyzowanego zaczynu cementowego za pomocą mikroskopii sił atomowych pokazuje, że składniki fazy rozproszonej występują w formie jednakowych nanocząstek C-S-H, które uległy agregacji [rysunek 1] (3, 4). Metoda ta pozwala na obserwacje mokrego materiału, nawet w ciekłym środowisku, i nie wywołuje jego zmian. W tym przypadku rozproszenie jest niewielkie [duża koncentracja materiału]; środowiskiem rozpraszającym jest roztwór w [porach zaczynu cementowego].

Tak więc C-S-H w hydratyzowanym zaczynie cementowym tworzy więźbę cząstek, a właściwości mechaniczne tej więźby można zbadać stosując dynamiczne pomiary reologiczne. Schulz (6) stosował okresowo zmieniające się naprężenia ścinające o małej amplitudzie, co jest dobrą metodą do badania właściwości reologicznych lepko-sprężystych materiałów jakimi są stężone zawiesiny ciał stałych w cieczach. Układy cementowe mają krótki zakres lepko-sprężysty, w którym wykazują liniowe zmiany właściwości reologicznych [zakres, w którym materiał jest zdolny do odkształceń sprężystych, a zaczyn zachowuje się jak ciało stałe] (6, 7). W przypadku większej amplitudy następuje zniszczenie struktury i zaczyn zachowuje się jak ciecz. Z punktu widzenia odkształceń zakres lepko-sprężystych zmian liniowych jest ograniczony odkształceniem krytycznym γ_c , po przekroczeniu którego materiał ulega zniszczeniu. To odkształcenie krytyczne w przypadku zaczynów cementowych wynosi według Schulza (6) około 10^{-4} . Analogiczne wielkości odkształceń uzyskał Nachbaur (7). Zukoski (8) łączył małe krytyczne odkształcenia z rodzajem sił działających pomiędzy cząstkami, które w przypadku zaczynów cementowych są silnym przyciąganiem między cząstkami.

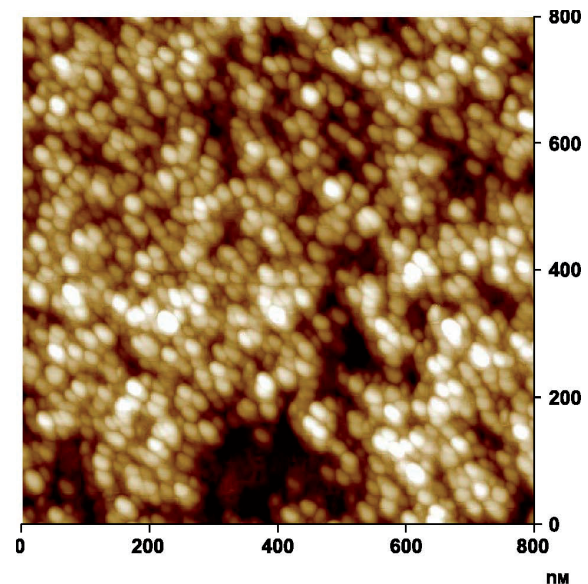
Mikroskopia sił atomowych pozwala na pomiary wielkości cząstek C-S-H, są one małymi płytkami o powierzchni $60 \times 30 \text{ nm}^2$ i grubości 5 nm (4). Oznacza to, że żel C-S-H, który stanowi „klej” w hydratyzowanym zaczynie cementowym a więc i w betonie, tworzy mocną więźbę złożoną z nanocząstek. Ta interakcja jest wynikiem sił przyciągających o małym zasięgu ponieważ krytyczne odkształcenie, które może przenosić więźba przed rozpadem jest bardzo małe. Beton jest więc powszechnie spotykanym specyficznym materiałem, opartym na nanocząstkach. Jego właściwości w skali makroskopowej zależą w decydującym stopniu od cha-

vacuum that leads to the dehydration of the hydrated material in such a way that what it is observed is not exactly the hydrated cement paste and looks like a badly defined continuous material. But the material is not necessary amorphous.

2.2. Gel

According to Everett (3), gels are “dispersions in which the attractive interactions between the elements of the disperse phase are so strong that the whole system develops a rigid network structure and, under small stresses, behaves elastically”. C-S-H in hydrated cement paste exactly fits this definition. Indeed, Atomic Force Microscopy (AFM) imaging of a flat surface of hydrated cement paste (4, 5) shows that the elements of the disperse phase occur in the form of identical aggregated nanoparticles of C-S-H (Fig. 1). This method allows observing the material in wet and even liquid environment and does not modify the sample. Here the dispersion of course is very concentrated; the dispersion medium is the cement pore solution.

Thus, C-S-H in hydrated cement paste, forms a network of particles; The mechanical behaviour of this network can be characterized using Dynamic Rheology tests. Low amplitude oscillatory shear have been reported by Schultz (6) to be a suitable method of studying the rheological behaviour of viscoelastic materials such as



Rys. 1. Obraz pod mikroskopem sił atomowych zhydratyzowanego zaczynu cementowego. Duże powiększenie można otrzymać tylko w przypadku bardzo płaskiej powierzchni; chropowatość musi być mniejsza od obiektów, których obraz chcemy otrzymać. W tym celu zaczyn hydratyzował w bezpośrednim kontakcie z płaską powierzchnią monokryształu kalcytu. Powierzchnię zaczynu obserwuje się po usunięciu kryształu kalcytu. Można obserwować wówczas nonocząstki C-S-H. czarne powierzchnie odpowiadają porom [dzięki uprzejmości J.-P. Perez i E. Leśniewska].

Fig. 1. AFM image of the surface of a hydrated cement paste. High resolution can only be obtained using Atomic Force Microscope with a very flat surface: the roughness has to be lower than the objects to be imaged. For this purpose the paste was hydrated in contact with an atomically flat surface of a calcite single crystal. The surface of the paste is observed after removing the calcite crystal. C-S-H nanoparticles are clearly identified. The darker zones correspond to pores (courtesy of J.-P. Perez and E. Liesniewska).

rakterystryki więzby nanocząstek, a wśród nich od sił przyciągania pomiędzy cząstkami i stopniem ich zagęszczenia.

2.3. Nanocząstki C-S-H

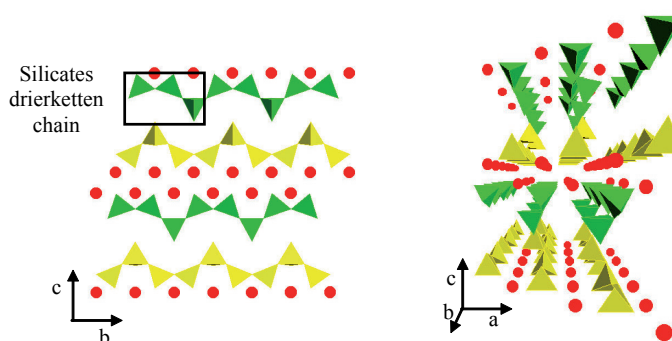
Jest powszechnie akceptowany pogląd, że C-S-H ma strukturę warstwową, bliską strukturze rzadkiego uwodnionego krzemian wapniowego, tobermorytu (9,10). Obie one opierają się na warstwie oktaedrów wapniowych, z którą łączą się z obu stron łańcuchy trójprzemiennych tetraedrów krzemowych [„dreierketten”] (11) [rysunek 2], co wynika z pomiarów ^{29}Si MAS MRJ (12-15).

Sieć przestrzenna C-S-H ma $a = 0,56$ nm; $b = 0,364$ nm, $c \approx 2,5$ nm (2); na komórkę elementarną przypadają dwie warstwy tego krzemianu. W przeciwieństwie do tobermorytu, którego stechiometria daje stosunek molowy Ca/Si bliski 0,7, co odpowiada quasi nieskończonemu łańcuchowi krzemianowemu, stechiometria C-S-H jest zmienna; wzrasta ona od 0,66 do około 2 w miarę powiększenia stężenia wodorotlenku wapniowego w równowagowym roztworze. Te zmiany stechiometrii zachodzą zgodnie z dwoma mechanizmami (16):

- spadkiem udziału tetraedrów mostkujących w trójprzemiennym łańcuchu krzemianowym,
- zmniejszaniem się protonacji płaszczyzn silanolowych obejmujących tetraedry mostkujące i położone na końcach łańcuchów krzemianowych, których ładunki zostają skompensowane przez jony wapniowe.

Te dwa mechanizmy wprowadzają szereg defektów oraz nieporządku do struktury, co czyni ją bardzo trudną do oceny badawczej. Ze względu na duże zaburzenie struktury i mały wymiar koherentnych obszarów, C-S-H daje bardzo rozmyte dyfraktogramy rentgenowskie, które jednak mogą być przybliżane w oparciu o zdeformowaną strukturę tobermorytu (9, 11). W zaczynie cementu portlandzkiego, średni stosunek molowy wapnia do krzemu w C-S-H wynosi około 1,7. W tym przypadku brak większości tetraedrów mostkujących, to znaczy że w łańcuchach krzemianowych występują głównie dimery, a większość grup silanolowych pozbawione są protonów, a ładunki są zrównoważone kationami wapniowymi. Natomiast w zaczynach z cementów wieloskładnikowych, stosunek wapnia do krzemu może być mniejszy od 15 jeżeli wodorotlenek wapniowy ulegnie całkowicie związaniu. Może on być nawet mniejszy w bogatych w krzemionkę mikroobszarach zaczynu. W tym przypadku łańcuchy krzemianowe są dłuższe.

Rozważając pokrój i wymiar cząstek C-S-H i ich podobną do tobermorytu strukturę [rysunek 3], można stwierdzić, że cząstki C-S-H są złożone z czterech warstw wapniowo-krzemianowych [dwie komórki elementarne w kierunku c]. Objętość cząstki C-S-H obliczona na podstawie wymiaru znalezionej za pomocą mikroskopii sił atomowych wynosi 9000 nm³ w zgodności z pomiarami Powersa (18) opartymi na przepuszczalności wody, a powierzchnia właściwa obliczona z uwzględnieniem gęstości C-S-H jest bliska 250 m²/g, co pozostaje w dobrej zgodności z pomiarami Kantro i in. (19) za pomocą adsorpcji pary wodnej.



Rys. 2. Schemat struktury tobermorytu, która jest modelem C-S-H. Czerwone kółka atomy tlenu, żółte i zielone tetraedry krzemowe.

Fig. 2. Scheme of the tobermorite structure model for C-S-H. Red circles: calcium atoms; yellow and green tetrahedra: silicate tetrahedra.

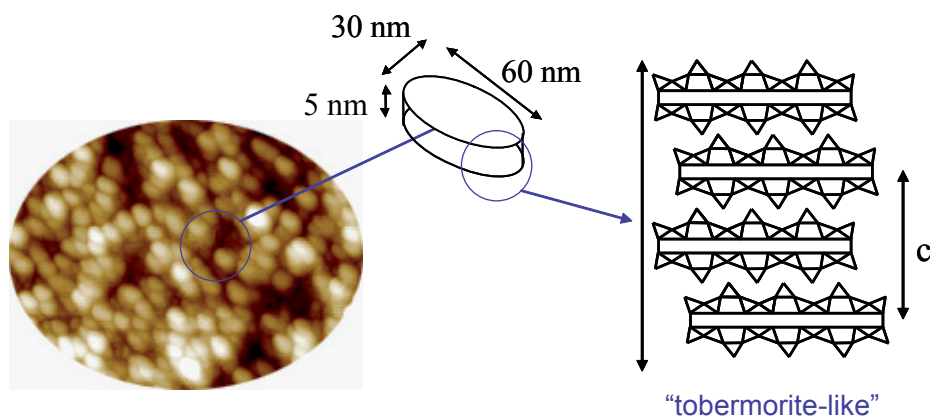
concentrated dispersions of solid in liquid. Cement based-systems have a short linear viscoelastic domain (region where the material is able to recover elastically and the paste behaves as a solid) (6, 7). At larger amplitudes a structural breakdown takes place and the paste behaves liquid-like. In terms of deformation, the linear viscoelastic domain is limited by the critical strain γ_c beyond which the structure is destroyed. The critical strain for cement pastes reported by Schultz (6) was approximately 10^{-4} . Results in the same range of magnitude were confirmed by Nachbaur (7). Zukoski (8) associated the small critical strain with the nature of the forces existing between particles, which in the case of cement pastes are strong interparticle attractions.

AFM also allows measuring the dimensions of the C-S-H particles; there are small lamellae of 60×30 nm² and 5 nm thick (4). That means that C-S-H gel which is the “glue” of the hydrated cement paste, and then of the concrete, is a network of nanoparticles in strong interaction. This interaction results from short range attractive forces because the critical strain that can support the network before breaking down is very small. In a way, concrete is the most common nano based material. Its properties at the macroscopic scale depend a lot on the characteristics of the network of the nanoparticles, and among them, the attractive interactions between the particles and the density of their packing.

2.3. C-S-H nanoparticles

It is now generally agreed that C-S-H has a layered structure close to the structure of a rare natural hydrated calcium silicate, tobermorite (9, 10). Both of them are based on a calcium plane flanked on each side by linear silicate “dreierketten” chains (11) (see Fig. 2), as demonstrated by ^{29}Si MAS NMR measurements (12-15).

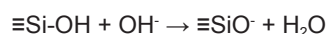
The lattice crystal parameters of C-S-H are $a = 0.56$ nm $b = 0.364$ nm $c \approx 2.5$ nm (2); there are two calcium silicate sheets by crystal cell. Contrary to tobermorite which has a stoichiometry in term of Ca/Si close to 0.7 corresponding to quasi infinite silicate chains, the stoichiometry of C-S-H varies; it increases from 0.66 to around 2 when the calcium hydroxide activity in equilibrium solution increases. This variation in stoichiometry occurs according to two main mechanisms (16):



Rys. 3. Związek morfologii cząstek C-S-H ze strukturą krystaliczną.

Fig. 3. Relationship between the morphology of C-S-H particles and the crystal structure.

Podstawowe właściwości C-S-H wiążą się z jej małymi wymiarami i pokrojem. Ponieważ ma ona bardzo małe wymiary i jest płaska, fizykochemiczne właściwości powierzchniowe odgrywają większą rolę niż właściwości związane z objętością. W szczególności główną właściwością C-S-H jest jej bardzo duża gęstość ładunku powierzchniowego. Rzeczywiście potwierdza to rysunek 3, na którym pokazano, że powierzchnia cząstek składa się z łańcuchów krzemianowych. Tetraedry krzemianowe mają atomy tlenu na każdym wierzchołku. Jeżeli tlen nie jest połączony z innym tetraedrem lub nie jest skoordynowany przez jony wapniowe z głównej warstwy wapniowej tworzy on grupę silanolową z protonem OSi-OH . Gęstość powierzchniowych centrów silanolowych wynika ze struktury i wynosi 4,8 centrów na nm^2 (20). W zasadowym roztworze grupy silanolowe ulegają jonizacji zgodnie z reakcją:



W przypadku wysokiego pH, a więc w roztworze w porach zaczynu, większość grup silanolowych ulega jonizacji tworząc ujemny ładunek powierzchniowy, najwyższy wśród minerałów (21). Ten wysoka gęstość ładunku jest podstawą elektrostatycznych oddziaływań pomiędzy cząstkami C-S-H i jonami w roztworze, które odgrywają ważną rolę w siłach kohezji i trwałości materiału (22, 23).

3. Jak powstaje C-S-H

3.1. Hydratacja a termodynamika

Jak stwierdzono wcześniej C-S-H jest produktem hydratacji bezwodnych cementowych faz krzemianów wapniowych, a także powstaje w wyniku reakcji pucolanowej materiałów krzemionkowych z portlandytem [wodorotlenek wapnia]:

hydratacja: materiał + woda = zhydratyzowany materiał

reakcja pucolanowa:

„krzemionka” + wodorotlenek wapnia = C-S-H

Hydratacja i reakcja pucolanowa nie są reakcjami chemicznymi, składa się na nie szereg procesów. Już z końcem XIX wieku Le

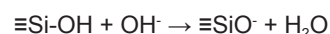
- the disappearance of bridging tetrahedra in the dreierketten silicate chains,
- the deprotonation of the silanol binding bounds of the bridging and end of chains silicate tetrahedra which are then compensated by calcium cations.

These two mechanisms introduce a lot of defaults and disorder in the structure which make it very difficult to study. Because of this very disordered structure and the small size of the coherent domains, C-S-H presents a very broad X-ray diffraction pattern which can however be simulated according to a defect tobermorite structure (9, 17). In an OP cement paste, the average calcium to silicon ratio of

C-S-H is about 1.7. In that case most of the bridging tetrahedra are missing, i.e. most of silicate chains are dimmers, and most of the silanol groups are deprotonated and compensated by calcium cations. On the contrary in a blended cement paste rich in pozzolanic materials, the calcium to silicon ratio could be lower than 1.5 if the portlandite is completely consumed. It could be even lower in silica reach areas of the paste. In that case the silicate chains are longer.

Considering the shape and the size of the C-S-H particles and their tobermorite-like structure (Figure 3), one can conclude that a C-S-H particle is composed of 4 calcium silicate sheets (2 crystalline cells in the c direction). The volume of a C-S-H particle calculated considering the size measured by AFM is 9000 nm^3 in agreement of what was measured by Powers by water permeability (18) and the specific surface calculated considering the crystal density of C-S-H is close to $250 \text{ m}^2/\text{g}$ in good agreement with what measured by Kantro et al (19) by water vapour adsorption.

The main properties of C-S-H come from its small size and structure. Because it is very small with a lamellar structure, the physico-chemical properties of the surface are more important than the bulk properties. More particularly, the main characteristic of C-S-H is its very high surface charge density. Indeed, it can be seen on Figure 3 that the surface of the particles are constituted by the silicate chains. Silicate tetrahedra have oxygen at each top. If oxygen is not shared with another tetrahedron or does not coordinate calcium ions of the main calcium plane, it is involved in a silanol group with a proton $\equiv\text{Si-OH}$. The surface silanol site density is fixed by the structure; it is $4.8 \text{ sites}/\text{nm}^2$ (20). In a basic solution, silanol groups ionise according to:

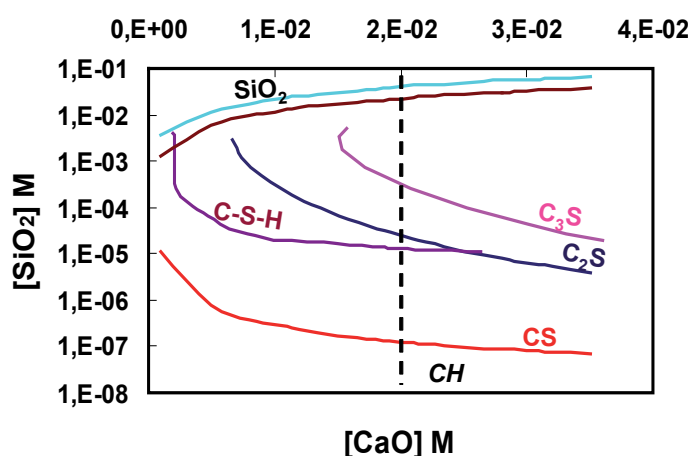


At high pH, this is the case in the cement pore solution, most of the silanol are ionised giving a negative surface charge density among the highest of the minerals (21). This high charge density is at the origin of electrostatic interactions between the C-S-H particles and the ions in solution which play an important role in the cohesion and the durability of the material (22, 23).

Chatelier (24) wysunął hipotezę, że proces polega na rozpuszczaniu i strącaniu. W związku z tym, że w trakcie procesu większość materiału pozostaje na swoim miejscu inni szybko wykorzystali tę hipotezę wysuwając topochemiczny mechanizm reakcji. Z termodynamicznego punktu widzenia reakcja jest możliwa tylko wówczas gdy zmiana energii swobodnej ma wartość ujemną. Wiemy obecnie z badań strukturalnych, że atomy przemieszczają się w trakcie procesu ponieważ, po pierwsze zachodzi zwiększenie objętości fazy stałej i struktura hydratów różni się znacznie od struktury faz bezwodnych. Energia aktywacji ruchu atomów w stanie stałym jest znacznie większa niż w roztworze i ruch atomów na większe odległości [w skali atomowej] nie zgadza się z szybkością reakcji w temperaturze pokojowej. Z drugiej strony jest cały szereg danych doświadczalnych, że materiał przechodzi przez roztwór ze stanu bezwodnego do uwodnionego. W związku z tym pierwszym warunkiem wynikającym z termodynamiki jest, że materiał musi mieć większą rozpuszczalność niż zhydratyzowany.

Natomiast, w przypadku krzemianów wapniowych, z krzywych na rysunku 4 wynika, że w nasyconym roztworze wodorotlenku wapnia [rozpuszczalność wodorotlenku wapnia pokazano pionową linią przy 20 mM] krzemiany trójwapniowy oraz dwuwapniowy i krzemionka mają większą rozpuszczalność w tych warunkach niż C-S-H; nie odnosi się to jednak do wollastonitu [CS]. Zależności te trzeba oczywiście potwierdzić dla dodatków mineralnych. Niestety wydaje się, że rozpuszczalność potencjalnych dodatków mineralnych nie była nigdy badana.

Ujmując krótko zagadnienie fazy bezwodne będą powodowały powstawanie przesyconych roztworów w stosunku do C-S-H, który będzie się wytrącał. Szybkość strącania się C-S-H będzie określała mikrostrukturę produktu hydratacji; stanowi to kinetyczny aspekt hydratacji.



Rys. 4. Rzut płaszczyzny CaO-SiO₂ położenia krzywych faz krzemianowych w układzie CaO-SiO₂-H₂O. Stężenia są podane w molach/litr. Z tego diagramu wynika na przykład, że w nasyconym roztworze CH największą rozpuszczalność ma krzemionka, a najmniejszą wollastonit [CS].

Fig. 4. Projection on the CaO – SiO₂ plane of the solubility curves of silicate phases in the CaO – SiO₂ – H₂O system. The concentrations are expressed in mol/L. From this diagram we can see for example that in a saturated solution with respect portlandite (CH), the most soluble phase is silica and the less soluble is wollastonite (CS).

3. How does C-S-H form

3.1. Hydration-thermodynamics

As stated above, C-S-H is the hydration product of anhydrous calcium silicate phases of cement and also from the pozzolanic reaction between siliceous materials and portlandite (calcium hydroxide):



pozzolanic reaction:



Hydration and pozzolanic reaction are not chemical reactions, they results from several. As soon as the end of the 19th century, Le Chatelier (24) postulated that they resulted from a dissolution – precipitation process. Because during the process most of the material remains on the same place, others rapidly contested this idea, postulating a “topochemical reaction”. From the thermodynamic point of view, a reaction is only possible if the variation of free energy is negative whatever the reaction path. We know now from the structural studies that the atoms have to move during the process because, first, there is a volume expansion of the solid and the structures of hydrates are very far from the anhydrous structures. The activation energy to move atoms in solid state is very much higher than the one in solution and the motion of atoms on a high distance (for the atomic scale), are not compatible with the rate of hydration at ambient temperature. On the other hand, there are a lot of experimental evidences that the materials go through the solution from the anhydrous material to the hydrated one. Then, the first condition dictated by thermodynamics is: to be hydrated, a material must be more soluble than a more hydrated one.

For example, looking at Figure 4, in the case of calcium silicates it is true in a lime saturated solution (the solubility of calcium hydroxide is the vertical line at 20 mM on Figure 4) for tricalcium silicate (C₃S), dicalcium silicate (C₂S), silica, which are more soluble in this condition than C-S-H, but it is not the case of wollastonite (CS). It must be, of course, verified for Supplementary Cementitious Materials (SCMs). Unfortunately it seems that the solubility of potential SCMs in pore solutions of cement is never studied.

In short, the dissolution of anhydrous phase produces a supersaturated solution with respect to C-S-H which precipitates. The way in which C-S-H precipitates determines the microstructure of the hydrated product and controls the rate of hydration; this is the kinetic aspect of hydration.

3.2. Hydration-kinetics

The first step, the nucleation, is the appearance of the first nuclei of C-S-H. Experimental studies show that C-S-H nuclei are formed onto the surface of the anhydrous silicate (25), and then they grow around the anhydrous grains, first on the surface, and then in the space initially occupied by water (outer product) and in the space initially occupied by the anhydrous materials already dissolved (inner product). Figure 5 shows the typical evolution with time of the percentage of hydra-

3.2. Kinetyka hydratacji

Pierwszą fazę stanowi zarodkowanie, to jest powstawanie zarodków C-S-H. Prace badawcze pokazują, że zarodki C-S-H powstają na powierzchni bezwodnych krzemianów (25), a następnie wzrastają wokół ziarn bezwodnych, początkowo na powierzchni, a następnie w przestrzeni zajmowanej przez wodę [produkt zewnętrzny] oraz w przestrzeni zajmowanej poprzednio przez bezwodny materiał, który już uległ rozpuszczeniu [produkt wewnętrzny]. Na rysunku 5 pokazano typowy przebieg hydratacji alitu w funkcji czasu, w zaczynie cementowym. W początkowym okresie jest ona wolna i odpowiada ona w przybliżeniu zarodkowaniu C-S-H. Jest to okres, w czasie którego beton powinien być ułożony, po nim następuje znaczne przyspieszenie hydratacji osiągającej około 15%, odpowiadające wiązaniu betonu, w dalszej fazie szybkość hydratacji maleje w sposób ciągły przez długi okres; obejmuje on twardnienie betonu.

Podczas okresu wzrastającej szybkości hydratacji cząstki C-S-H tworzą konglomeraty o bardzo dużej gęstości warstewkę na powierzchni bezwodnego ziarna [rysunek 6, górne zdjęcie], a kiedy powierzchnia zostaje praktycznie pokryta tą gęstą warstewką szybkość hydratacji sukcesywnie maleje w wyniku dwóch czynników: braku powierzchni umożliwiającej wzrost i malej dostępnej powierzchni rozpuszczającego się materiału. Wówczas proces wzrostu C-S-H zaczyna przebiegać w zupełnie inny sposób, tworząc bardzo małe zagęszczenie [rysunek 6 dolny obraz]. Ten porowaty materiał powstaje w wolnej przestrzeni zaczynu, zajętej przez wodę, jako produkt zewnętrzny, a także w miejscu wyjściowego materiału jako wewnętrzny produkt. Widać to wyraźnie na rysunku 7, uzyskanym w przypadku płytki cienkiej za pomocą prześwietlającego mikroskopu elektronowego. Występowanie C-S-H o dwóch gęstościach upakowania zostało potwierdzone przez Jenningsa i in. za pomocą pomiarów sorpcji i rozpraszania neutronów (27, 28) oraz jest zgodne z mechanicznymi właściwościami C-S-H wynikającymi z pomiarów nanoindentacji (29).

tion of alite in cement paste. There is a first period of low evolution corresponding roughly to the nucleation of C-S-H. This is the period during which concrete can be put in place; then a strong acceleration of the hydration leading to about 15% of hydration, this is the setting of concrete, and finally the rate of hydration continuously decreases upon a long period of time during which concrete hardens.

During the accelerated period, the C-S-H particles agglomerate in a very dense manner onto the surface of the anhydrous grain (Figure 6 up) and when the surface becomes practically covered by this dense layer, the rate decreases becoming successively limited by two processes, the surface of growth and the surface of the dissolving material. Then the growth process of C-S-H is completely different and leads to a very porous packing (Figure 6 down). This porous material is formed in the capillary space as outer product and in place of the initial material as inner product as well; it is clearly revealed on the Transmission Electron Micrography of a thin section of fully hydrated material shown Figure 7. The existence of two densities for C-S-H packing has been extensively proved by Jennings et al by sorption measurement and neutron scattering (27, 28) and is also in agreement with local mechanical properties of C-S-H measured by nanoindentation (29).

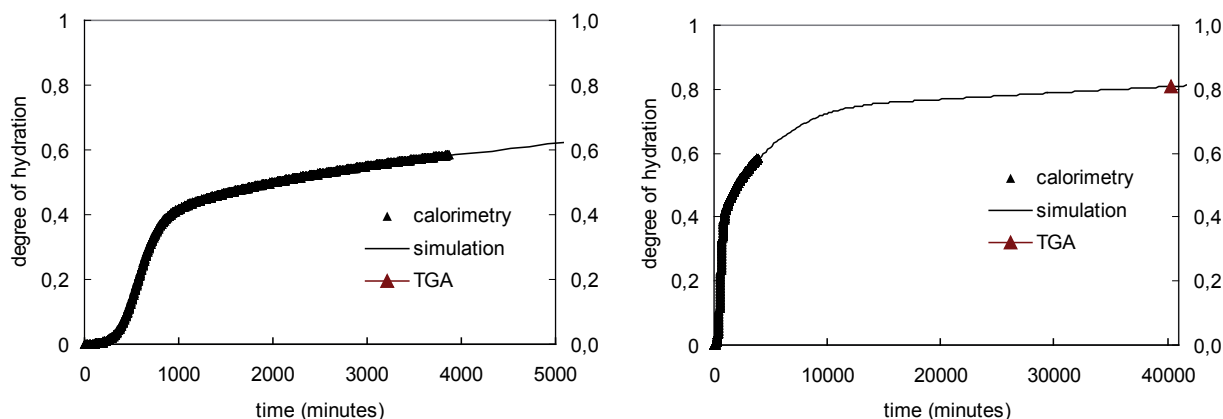
Based on these microstructural observations we built a predictive numerical model at the mesoscale which account very well for the evolution of the percentage of hydration with time (26, 30).

4. Inter particle interactions

4.1. Interparticle forces

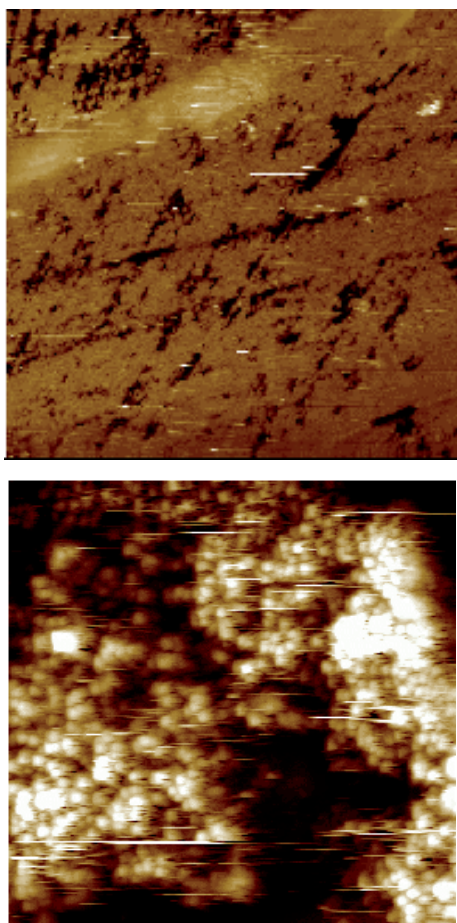
The interparticle interactions between macroscopic bodies such as C-S-H particles or cement grains covered by C-S-H are mainly governed by:

- Van der Waals forces,
- ionic double layer forces,
- capillary forces.



Rys. 5. Typowe zmiany stopnia hydratacji alitu. Czarne trójkąty są wynikami doświadczalnymi. Cienka linia ciągła jest prognozowaniem zmian aglomeracji C-S-H na powierzchni (26).

Fig. 5. Typical evolution of the degree of hydration of alite. Bold triangles are experimental points. Thin continuous line is the evolution predicted by a kinetic model based on the anisotropic agglomeration of C-S-H particles onto the surface. After (26).



Rys. 6. Obrazy powstawania C-S-H na płaskiej powierzchni alitu uzyskane za pomocą mikroskopu sił atomowych. Obrazy obejmują powierzchnie $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, a stopień szarości [lub – kolory] odpowiadają szorstkości powierzchni. Na górnym zdjęciu, po 4 h kontaktu z wodą kolor jest bardzo jednorodny świadcząc o bardzo płaskiej powierzchni. Różnica w stosunku do ciemniejszych stref odpowiadającej porowatości wynosi 50 nm. Zupełnie inaczej na dolnym zdjęciu po 20 h, różnica pomiędzy najjaśniejszą i najciemniejszą strefą wynosi 500 nm (4).

Fig. 6. Atomic Force Microscope images of the development of C-S-H onto a flat surface of alite. The images are $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ and the colors are representative of the roughness. On the upper image after 4 hours following the contact with water, the color is very homogeneous traducing a very flat surface. The difference with the darkest zones corresponding to the porosity is 50 nm. On the contrary, on the lower image after 20 hours, the difference between the brightest and the darkest zones is 500 nm. After (4).

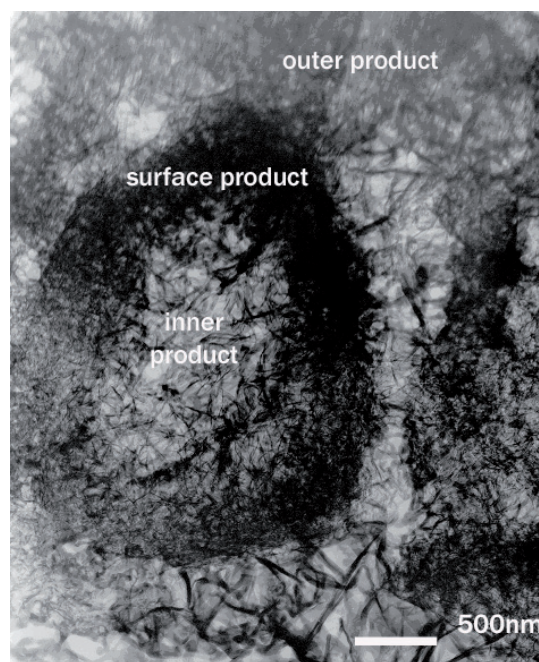
W oparciu o te obserwacje mikrostruktury opracowaliśmy model cyfrowy pozwalający w skali mezo przewidzieć przebieg hydratacji w czasie (26, 30).

4. Oddziaływania pomiędzy cząstkami

4.1. Siły występujące pomiędzy cząstkami

Oddziaływania pomiędzy cząstkami, w przypadku ciał makroskopowych takich jak cząstki C-S-H lub ziarna cementu pokryte C-S-H, obejmują następujące czynniki:

- siły van der Waalsa,
- siły związane z warstwą podwójną,
- siły kapilarne.



Rys. 7. Mikrostruktura całkowicie zhydratyzowanego zaczynu z alitu; płytka cienka pod prześwietlającym mikroskopem elektronowym. Najciemniejsze obszary odpowiadają granicom wyjściowego ziarna, ponieważ C-S-H wzrasta na powierzchni tworząc gęstsza warstwę.

Fig. 7. Transmission Electron Micrography of a thin section of fully hydrated alite paste. The darkest area marks the limit of the initial grain by the fact that C-S-H grew on the surface in a denser manner.

The *Van der Waals forces* always exist. They are attractive and come from the polarisability of electronic cloud of atoms. They have a very short range between atoms

$$w(r) = -\frac{C}{r^6}$$

but the range increases a lot in the case of macroscopic bodies. For example in the case of two parallel planes the interaction energy in function of the distance D between the two planes writes

$$w_{pp}(D) = -\frac{\pi\rho^2 C}{12D^2}$$

where $\pi\rho^2 C$ is the Hamaker constant which depends on the materials constituting the planes and the immersion medium. The order of magnitude of the Hamaker constant in vacuum or air is $10^{-19}\ \text{J}$; it is 10 times less in water.

The *Double Layer forces* originate from the cloud of ions in solution close to a solid surface which electrically compensates the surface charge. They exist in aqueous solution. Their range depends on the thickness of the ionic cloud and is related to the so-called Debye length $1/\kappa$. $1/\kappa$ depends on the ionic strength of the solution and decreases if the ionic strength increases. If the surface charge density of the solids is low, these forces exerted between two particles are always repulsive. This is due to the osmotic pressure of the ions between the two surfaces. If the surface charge is high and is compensated by multivalent ions, beside the repulsive contribution, the ion-ion interactions in this kind of highly correlated systems introduce a pure electrostatic attractive contribution (31).

Siły van der Waalsa występują zawsze. Maja one charakter przyciągający i są wynikiem polaryzacji powłoki elektronowej atomów. Maja one bardzo krótki zasięg pomiędzy atomami:

$$w(r) = -\frac{C}{r^6}$$

Jednak ten zasięg wzrasta znacznie w przypadku ciał makroskopowych. Na przykład w przypadku dwóch równoległych płaszczyzn energii oddziaływań w funkcji odległości D można zapisać:

$$w_{pp}(D) = -\frac{\pi\rho^2C}{12D^2}$$

gdzie: $\pi\rho^2C$ jest stałą Hamakera, która zależy od materiałów tworzących płaszczyzny i ośrodka, w którym one się znajdują. Rząd wielkości stałej Hamakera w próżni lub w powietrzu wynosi 10^{-19} J; jest 10 razy mniejszy w wodzie.

Siły związane z warstwą podwójną pochodzą od jonów w roztworze, znajdujących się blisko powierzchni stałej, które równoważą elektrycznie ładunek powierzchniowy. Występują one w roztworze wodnym. Ich zakres zależy od grubości warstwy jonów i jest związany z tak zwaną odległością Debye'a $1/k$. $1/k$ zależy od siły jonowej roztworu i maleje w miarę wzrostu tej siły. Jeżeli gęstość ładunku powierzchniowego ciała stałego jest mała, te siły występujące pomiędzy dwoma cząstkami są zawsze odpychające. Jest to spowodowane ciśnieniem osmotycznym pomiędzy dwoma powierzchniami. Jeżeli ładunek powierzchniowy jest duży i zostaje zrównoważony przez jony wielowartościowe, poza składową odpychającą oddziaływania wzajemnego jonów w przypadku takich silnie powiązanych układów, pojawia się składowa czystego elektrostatycznego przyciągania (31).

Dzięki zjawiskom kapilarnym woda spontanicznie ulega kondensacji pomiędzy dwoma powierzchniami stałymi i tworzy meniski. Ciśnienie Laplace'a w wodzie bierze udział w sile adhezji, która wynosi:

$$F_L \sim 4\pi R\gamma_L \cos\theta$$

w przypadku kuli stykającej się z płaszczyzną, gdy promień kuli jest R , γ_L napięcie powierzchniowe, a θ kąt zwilżania (32).

4.2. Oddziaływania pomiędzy cząstkami C-S-H

Występowanie sił przyciągania pomiędzy cząstkami C-S-H można łatwo wykazać w rozcieńczonej zawieszynie ziaren pokrytych tą fazą. Ziarna cementu rozproszone w roztworze wapnia poddaje mieszanii; po kilku minutach część zawieszyny pobiera się do obserwacji pod mikroskopem optycznym i do pomiarów uziarnienia (33, 34). Wynik tych ostatnich jest $D_{50} \sim 7 \mu\text{m}$ co odpowiada wymiarom konglomeratów ziarn [obraz prawy na rysunku 8]. Jeżeli zawieszinę podda się silnemu oddziaływaniu ultradźwięków i podda analogicznym obserwacjom to znajduje się $D_{50} \sim 2 \mu\text{m}$, co odpowiada wymiarom poszczególnych ziaren [rysunek 8 obraz lewy]. Jednak od razu po zatrzymaniu oddziaływania ultradźwiękami zawieszyna powraca do stanu flokulacji.

Due to capillarity phenomena, water spontaneously condenses between two solid surfaces and forms a meniscus. Laplace pressure in water contributes to the adhesion force by

$$F_L \sim 4\pi R\gamma_L \cos\theta$$

in the case of a sphere in contact with a plane with R the radius of the sphere γ_L the surface tension and θ the wetting angle (32).

4.2. Interparticle interactions between C-S-H

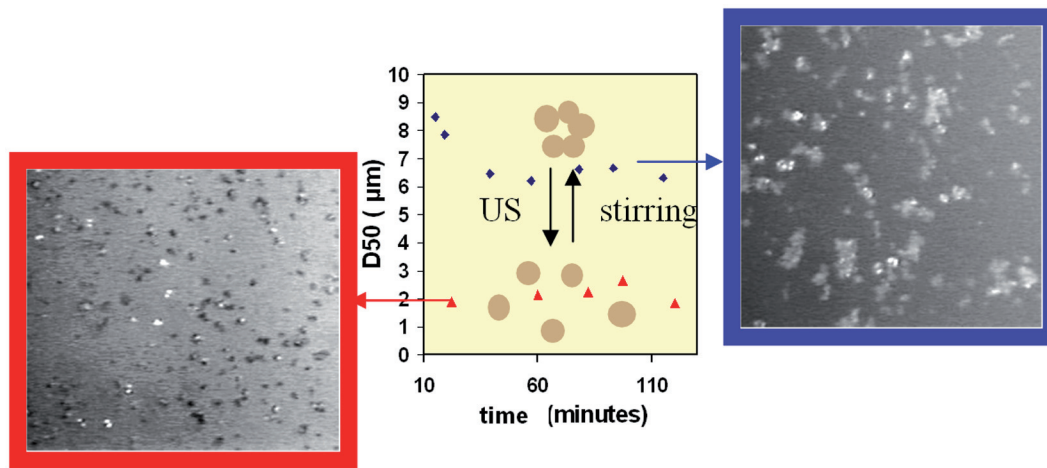
The existence of attractive forces between C-S-H particles can be easily evidenced considering a diluted suspension of grains covered by C-S-H. Cement grains are dispersed in a lime solution and submitted to a gentle stirring; after few minutes a part of the suspension is taken for observation by optical microscopy and granulometry measurements (33, 34). This last gives $D_{50} \sim 7 \mu\text{m}$ which corresponds to the size of agglomerated grains (Figure 8 photograph on right). If the suspension is submitted to a strong sonication and the same kind of observations are made, one finds $D_{50} \sim 2 \mu\text{m}$ which corresponds to the size of individual grains (Figure 8 photograph on left). But as soon as the ultrasonic treatment is stopped, the suspension recovers its agglomerated state.

The experiment above reveals attractive forces in solution; they cannot be capillary forces because in a saturated medium meniscus cannot form. They are Van der Waals forces and possibly attractive Double Layer forces because the surface charge density is very high and compensated by divalent Ca^{2+} cations (see § 2.3). The evolution of the forces between two C-S-H particles with the composition of the solution – i.e. charge density and ionic strength – using an atomic force microscope shows unambiguously the preponderant contribution of attractive DL forces due to the ion-ion correlation (see Figure 9). The contribution of each type of force to the C-S-H particle interactions in different media is illustrated on Figure 10. In dry air only VdW forces are exerted, but as soon as the Relative Humidity reaches 30% a meniscus is formed and capillary forces dominate. They are an order of magnitude greater than the VdW and DL forces. The consequence is they are the preponderant forces in a partially saturated cement paste.

5. C-S-H formation and cement paste properties

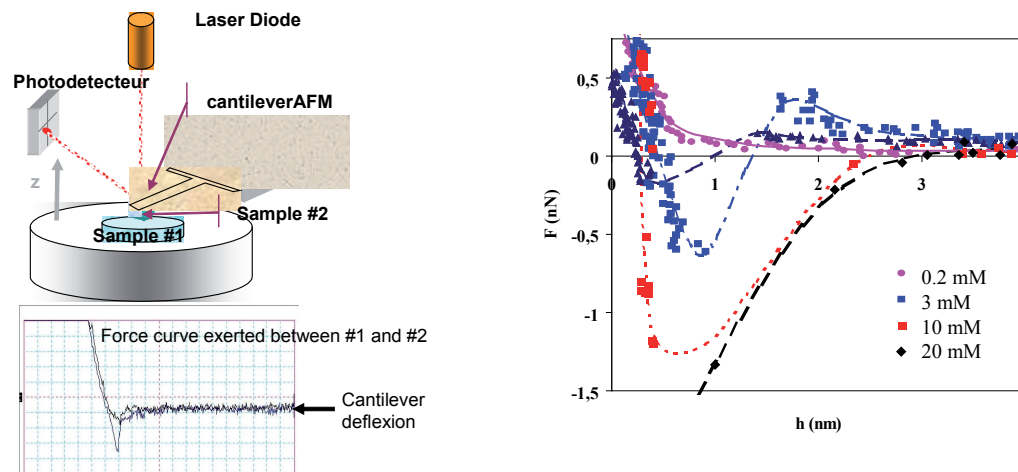
During hydration, the elastic modulus and the compressive strength of cement paste increase. It is of course due to the formation of C-S-H. It is illustrated on Figure 11.

At the beginning, the modulus is weak because there are only few contacts between the anhydrous grains. As hydration proceeds, more and more C-S-H particles precipitate on the surface of each grain (see § 3.2), close to the contact zone and increase the number of contacts between grains (percolation paths) which increase the modulus (see Figure 11 right). Moreover because the molar volume of hydrates is greater than the molar volume of anhydrous, the porosity decreases and the compressive strength increases.



Rys. 8. Pomiary uziarnienia i obserwacje pod mikroskopem optycznym procesu agregacji deflokulacji ziaren cementu w mieszanych zawiesinach (34). Fotografie dobrze pokazują odwracalność procesu.

Fig. 8. Granulometric measurements and optical microscopic observation of the aggregation-desegregations of cement grains in a stirred suspension. After (34). The photographs illustrate well the reversible process.

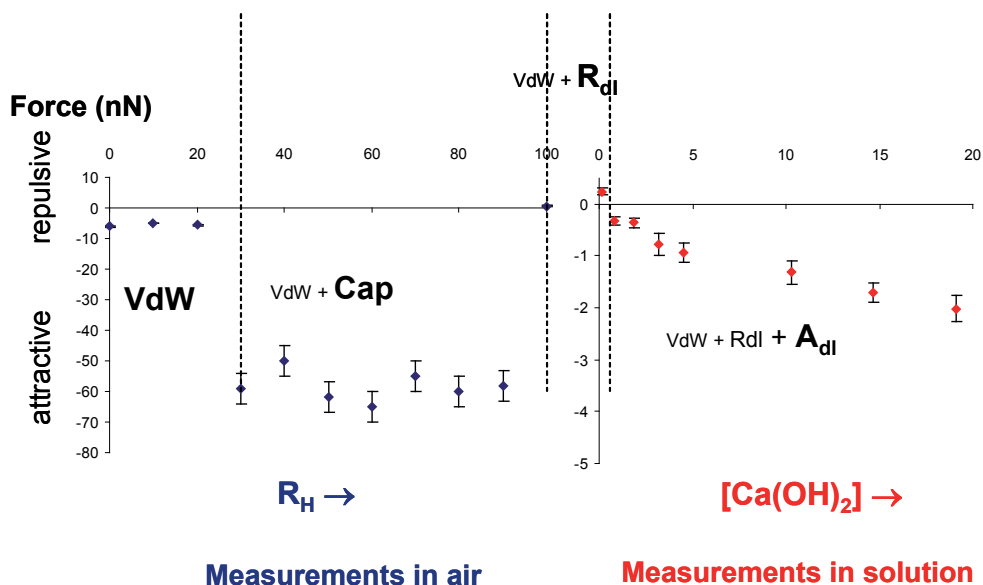


Rys. 9. Schemat mikroskopu sił atomowych i metoda pomiaru tych sił pomiędzy dwoma powierzchniami za pomocą tego aparatu [lewy obraz]. Zmiany siły w funkcji odległości oddzielającej płaskie powierzchnie C-S-H zanurzonego w roztworach wapnia o różnym stężeniu (35).

Fig. 9. Schematic representation of an Atomic Force Microscope and the way of measuring forces between two surfaces by AFM (left). Variation of the force versus the separation of C-S-H flat surfaces immersed in different lime solutions (right). After (35).

To doświadczenie wykazuje występowanie sił przyciągających w roztworze; nie mogą to być siły kapilarne ponieważ w nasyconym ośrodku meniski nie powstają. Są to siły van der Waalsa i prawdopodobnie siły związane z warstwą podwójną ponieważ gęstość ładunków powierzchniowych jest bardzo duża i zostaje zrównoważona dwuwartościowymi kationami Ca^{2+} [patrz § 2.3]. Zmiany sił pomiędzy dwoma cząstkami C-S-H ze składem roztworu, to jest gęstością ładunku i siły jonowej, zmierzone za pomocą mikroskopu sił atomowych pokazują bezwątpienia przeważający udział sił przyciągających warstwy podwójnej, związanych z oddziaływaniami jon-jon [patrz rysunek 9]. Udział każdego rodzaju sił w oddziaływaniach pomiędzy cząstkami C-S-H w różnych środowiskach pokazano na rysunku 10. W suchym powietrzu występują jedynie siły van der Waalsa, jednak kiedy tylko wilgotność względna osiągnie 30% powstają meniski i przeważają siły kapilarne. Są one o rząd wielkości większe niż siły van der Waalsa i związane z warstwą podwójną. Wynika stąd, że stano-

However, whatever the degree of hydration and the degree of the porosity filling and then the modulus and the compressive strength, the material always presents a constant weak critical strain (Figure 12). This value remains the same even after a long time of hydration. This is the weakest point of concrete; the tensile strength is low because the cohesion is due to the short range attractive forces between the C-S-H particles defined in § 4.2. The solution generally used to overcome this problem is at the macroscopic level and consists in incorporating reinforcement bars or fibers in concrete. Some improvements could be obtained at the microscopic scale by modifying the range of the particle interactions. At least in water saturated conditions, the attractive forces are governed by electrostatic interactions between Ca^{++} which compensate the surface charge (§ 4.2). Numerical simulations show that using polycations in sufficient concentration to replace calcium in the double layer could increase the range of the attraction (37). Another way of improvement consists in adding pure chemical bounds between C-S-H particles by using organosilanes (38).

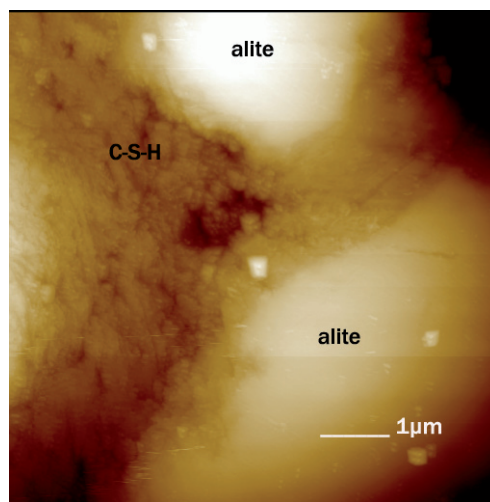
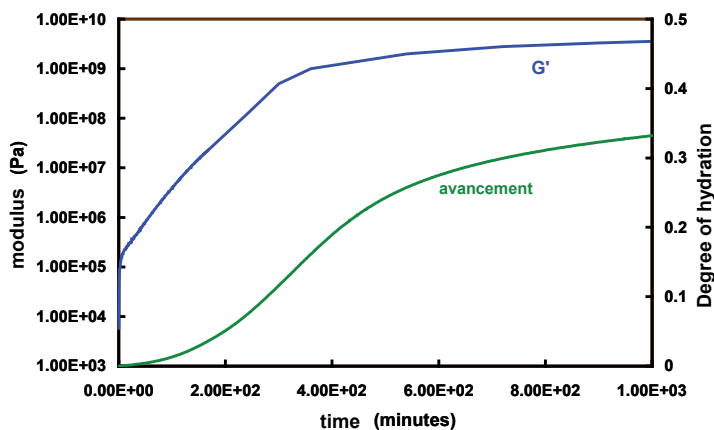


Rys. 10. Zmiana siły działającej pomiędzy dwoma płaskimi powierzchniami C-S-H znajdującego się w różnych środowiskach. Pomiary przeprowadzono metodą pokazaną na rysunku 9. VdW oznacza siły van der Waalsa, Cap siły kapilarne, Rdl odpychające siły warstwy podwójnej, a Adl przyciągające siły warstwy podwójnej. Tłustą czcionką pokazano czynniki mające przeważający wpływ w poszczególnych warunkach.

Fig. 10. Evolution of the force exerted between two C-S-H flat surfaces immersed in different media. The measurements are made with the same set up than described on Figure 9. VdW stands for Van der Waals forces, Cap for capillary forces, Rdl for repulsive double layer forces and Adl for attractive double layer forces. Bold font is used to illustrate the preponderant contribution in each condition.

The other consequence of the C-S-H particles interactions is the flocculation of the cement paste as illustrated on Figure 8 which limits the workability of concrete mix. To improve the flow ability, superplasticizers are used in the field. In fact, these polyanions also act at the nanoscale to kill the C-S-H particle electrostatic attraction. Due to their negative charge, they adsorb onto the surface through the calcium cations and because of their size which is larger than the range of the attraction, this last is cancelled.

Beside the particle interactions, the other important property of C-S-H is its porosity. C-S-H gel is a packing of nano particles and then the size of the pores is at the same scale. Using superplasticizers allow to reduce the amount of water in the mix and so the capillary porosity which leads to an improvement of the performances (HPC). In the



Rys. 11. Na lewo: równoczesne zmiany modułu sprężystości i stopnia hydratacji zaczynu cementowego w funkcji czasu (36). Na prawo: obraz pod mikroskopem sił atomowych strefy kontaktowej pomiędzy ziarnami cementu w hydratyzującym zaczynie. Przestrzeń jest wypełniona cząstkami C-S-H co zwiększa liczbę kontaktów pomiędzy ziarnami [dzięki uprzejmości C. Plassarda i W. Zająca].

Fig. 11. Left : simultaneous evolution versus time of the elastic modulus and the degree of hydration of a cement paste (36) - right: AFM image of the contact zone between cement grains in the hydrating paste. The space is filled by C-S-H particles which multiply the number of contact between grains (courtesy C. Plassard and M. Zajac).

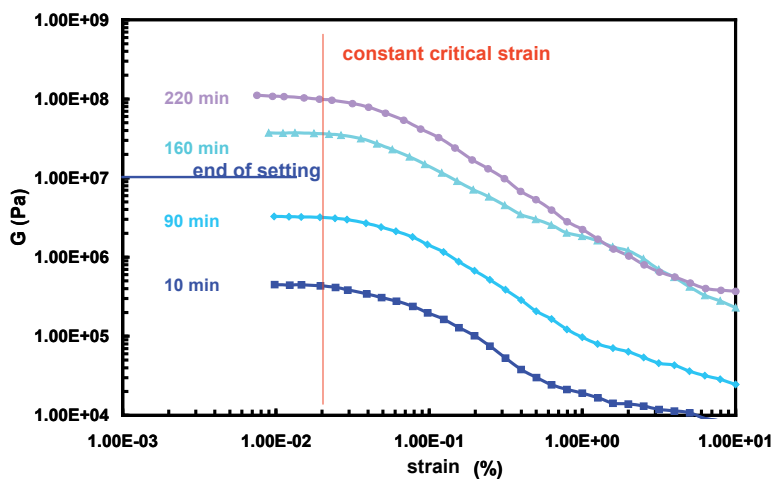
wią one przeważające siły w częściowo nasyconym wilgocią zaczynie cementowym.

5. Powstawanie C-S-H a właściwości zaczynu cementowego

Podczas hydratacji rośnie moduł sprężystości i wytrzymałość na ściskanie zaczynu cementowego. Jest to oczywiście spowodowa-

nie w przypadku UHPC, ilość wody jest tak zmniejszona, że nie wystarczy do hydratacji wszystkich ziarenek alitu. Dlatego C-S-H praktycznie tylko precipituje na powierzchni w najgęstszej upakowaniu odpowiadającym okresowi przyspieszenia (zob. Figury 5-7). W tym przypadku, nanoporowatość żelu jest również zmniejszona, co przyczynia się do wysokiej wydajności.

Another consequence of the microstructure of C-S-H formed at the early age is the effect of the curing temperature at early age on the



Rys. 12. Zmiany naprężenia próbek zaczynów cementowych po różnym czasie hydratacji wykonane metodą reometrii dynamicznej. W miarę postępu hydratacji tworząca się faza C-S-H powoduje wzrost modułu sprężystości, jednak materiał w dalszym ciągu wykazuje małe krytyczne naprężenia. Wg (7).

Fig. 12. Strain sweep measurements on cement pastes at different time of hydration by dynamic rheometry. The elastic modulus increases with time due to the formation of C-S-H but the critical strain from which the material breaks down remains constant and weak. After (7).

ne powstawaniem C-S-H. Jest to pokazane na rysunku 11.

Na początku sprężystość jest mała ponieważ występują tylko nieliczne kontakty pomiędzy bezwodnymi ziarnami. W miarę postępu hydratacji coraz więcej cząstek C-S-H strąca się na powierzchni każdego ziarna [patrz § 3.2] blisko strefy kontaktowej co zwiększa liczbę kontaktów pomiędzy ziarnami [przejścia perkolacyjne] co zwiększa sprężystość [patrz rysunek 11 część lewa]. Ponadto, ponieważ objętość molowa hydratów jest większa niż faz bezwodnych zmniejsza się porowatość i wzrasta wytrzymałość na ścislenie. Jednak, pomimo wzrostu stopnia hydratacji i stopnia wypełnienia porów i zwiększenia sprężystości i wytrzymałości na ścislenie, materiał w dalszym ciągu wykazuje małe krytyczne naprężenie [rysunek 12]. Ta wielkość utrzymuje stałą wartość nawet po długim czasie hydratacji. Jest to najniższy parametr betonu; wytrzymałość na rozciąganie jest mała ponieważ kohezja związana jest z siłami przyciągania o małym zasięgu pomiędzy cząstkami C-S-H zdefiniowane w § 4.2. Rozwiązaniem zwykle stosowanym do rozwiązania tego problemu dotyczy skali makroskopowej i polega na zastosowaniu w betonie prętów zbrojeniowych lub włókien. Pewną poprawę w skali mikroskopowej można uzyskać wpływając na oddziaływania cząstek. Co najmniej w warunkach nasycenia wodą siły przyciągania zależą od oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy Ca^{2+} , które równoważą ładunki powierzchniowe [§ 4.2]. Numeryczna symulacja pokazuje, że stosowanie dostatecznego stężenia kationów wielowartościowych zastępujących wapń w warstwie podwójnej może zwiększyć zakres przyciągania (37). Inną metodą poprawy polega na stworzeniu czysto chemicznych wiązań pomiędzy cząstkami C-S-H przez zastosowanie silanów (38).

Innymi konsekwencjami oddziaływań pomiędzy cząstkami C-S-H jest flokulacja zaczynu cementowego jak to pokazano na rysunku

long term properties. It is known that accelerating or retarding hydration of OPC by temperature has consequences on the final properties of concrete, the lower the temperature the higher the final compressive strength. It is found the higher the temperature, the denser the C-S-H layer is and so limits the continuation of the hydration (39, 40).

6. Conclusion

Most of the concrete properties are governed by the C-S-H formation and the interaction between these nanoparticles. Some of them have positive consequences and others negative. Till now, from more or less empirical approaches, the practitioners succeed in using the advantages and managing the disadvantages at the macroscale. Nevertheless there is probably still place for innovation in engineering the C-S-H interactions at the nanoscale and so for new improvements of concrete.

Acknowledgements

The author would like to thank the French Technical Association of Cement Manufacturers (ATILH), the Regional Council of Bourgogne and CNRS for their financial support for most of the studies reported. The large input of students and collaborators to the results presented here is greatly acknowledged.

References

1. H. W. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Academic Press, 475, London 1990.
2. H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, Academic Press, 475, 1997.
3. D. H. Everett, *Basic principles of colloid science*, Royal society of chemistry, 246, 1988.
4. S. Gauffinet, et al., *Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie a force atomique*. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science, 1998. **327**(4); p. 231-236.
5. S. Gauffinet, et al., *AFM and SEM studies of C-S-H growth on C₃S surface during its early hydration*, in *XXth International Conference on cement microscopy*, Guadalajara, Mexico 1998.
6. M. A. Schultz, L. J. Struble, *Use of oscillatory shear to study flow behaviour of fresh cement paste*, *Cement Concrete Research*, **23**(2), p. 273-282 (1993).
7. L. Nachbaur, et al., *Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting*, *Cement and Concrete Research*, **31**(2), p. 183-192 (2001).
8. C. F. Zukoski, L. J. Struble, *Rheology of Cementitious systems*, MRS bulletin, p. 39-42 (1993).
9. A. Nonat, *The structure and stoichiometry of C-S-H*, *Cement and Concrete Research*, **34**(9): p. 1521-1528 (2004).
10. A. Nonat, *The structure of C-S-H*, *Cement Wapno Beton*, **2**, p. 65-73 (2005).
11. S. A. Hamid, *The crystal structure of the 11 angström natural tobermorite $Ca_{2.25}[Si_2O_7.5(OH)_{1.5}] \cdot 11H_2O$* , *Zeitschrift fur Kristallographie*, **154**, p. 189 (1981).
12. X. Cong, R. J. Kirkpatrick, *²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate*, *Advanced Cement Based Materials*, **3**(3-4), p. 144-156 (1996).
13. I. Klur, et al., *C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR*, in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, A.-R.G. P. Colombet, H. Zanni, P. Sozzani, Editor Springer, p. 119-141, Berlin 1998.
14. E. Lippmaa, et al., *A high resolution ²⁹Si NMR study of the hydration of tricalciumsilicate*. *Cement and Concrete Research*, **12**(5), p. 597-602 (1982).

8, która zmniejsza urabialność mieszanki betonowej. W celu poprawy płynności stosuje się superplastyfikatory. W rzeczywistości te polianiony wykazują także wpływ w nanoskali niszcząc elektrostatyczne przyciąganie cząstek C-S-H. Ich ładunki ujemne powodują, że adsorbują się one na powierzchni na centrach zajętych przez kationy wapnia, a ponieważ ich wymiar jest większy od zakresu przyciągania to ostatnie przestaje być aktywne.

Oprócz oddziaływań cząstek inną ważną właściwością C-S-H jest jego porowatość. Żel C-S-H składa się z zagęszczonych nano cząstek i wielkość porów jest tego samego rzędu. Stosowanie superplastyfikatorów pozwala na zmniejszenie wody w mieszance, a tym samym porowatości kapilarnej co powoduje poprawę właściwości [BWW]. W przypadku BUWW ilość wody ulega takiemu zmniejszeniu, że nie wystarcza na hydratację całej zawartości alitu zawartego w cemencie. Z tego względu C-S-H praktycznie ulega strącaniu na powierzchni dając najgęstsze upakowanie odpowiadające okresowi przyspieszonej hydratacji [patrz rysunki 5-7]. W tym przypadku nano-porowatość żelu ulega także zmniejszeniu co ma bardzo korzystny wpływ na właściwości betonu.

Inną konsekwencją mikrostruktury C-S-H powstałego we wczesnym okresie jest wpływ temperatury dojrzewania w tym okresie na właściwości po długim okresie. Wiadomo, że przyspieszanie lub opóźnianie hydratacji cementu portlandzkiego za pomocą zmian temperatury ma wpływ na właściwości betonu po długim okresie twardnienia; im niższa temperatura tym większa „końcowa” wytrzymałość na ściskanie. Stwierdzono, że wyższa temperatura tym większą gęstość ma warstewka C-S-H, co zmniejsza postępy hydratacji (39, 40).

6. Wnioski

Na większość właściwości betonu decydujący wpływ ma powstawanie C-S-H i oddziaływanie pomiędzy tymi nanocząstkami. Jedne mają korzystny wpływ inne negatywny. Jak dotąd, w wyniku zastosowania empirycznego podejścia, praktycy uzyskują pozytywne wyniki wykorzystując korzystne czynniki, a eliminując negatywne w makroskali. Natomiast jest jeszcze wiele do zrobienia w zakresie nowego podejścia do zagadnienia wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząstkami C-S-H w skali nano co może spowodować dalszą poprawę właściwości betonu.

Podziękowania

Autor pragnie złożyć podziękowania Francuskiemu Technicznemu Stowarzyszeniu Producentów Betonu, Regionalnej Radzie Burgundii i CNRS za wsparcie finansowe większości omówionych badań. Duży wkład studentów i współpracowników w otrzymaniu prezentowanych wyników zasługuje również na wyrazy wdzięczności.

15. W. Wieker, et al., *Solid-state high-resolution ^{29}Si NMR spectroscopy of synthetic 14 A, 11 A and 9 A tobermorites*, Cement and Concrete Research, **12**(3), p. 333-339 (1982).
16. A. Nonat, A.C.C., D. Damidot, *A new model describing the variation of C-S-H Ca/Si ratio with lime concentration in solution*, Cement Wapno Beton, **5**, p. 184-191 (2001).
17. G. Renaudin, et al., *Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples--Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses*, Journal of Solid State Chemistry, **182**(12), p. 3312-3319 (2009).
18. T. C. Powers, *Physical properties of cement paste*, "Proceedings of the fourth international symposium on the chemistry of cement, session V, paper V-1; 577-613 (1960)", 1960.
19. D. L. Kantro, S. Brunauer, C. H. Weise, *Development of surface in the hydration of calcium silicates*, Advances in chemistry series, p. 199-219, 1961.
20. H. Viallis-Terrisse, A. Nonat, J.-C. Petit, *Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations*, Journal of Colloid and Interface Science, **244**(1), p. 58-65 (2001).
21. C. Labbez, et al., *Surface Charge Density and Electrokinetic Potential of Highly Charged Minerals: Experiments and Monte Carlo Simulations on Calcium Silicate Hydrate*, J. Phys. Chem. B, **110**(18), p. 9219-9230 (2006).
22. A. Delville, R. J.-M. Pellenq, *Electrostatic Attraction and/or Repulsion Between Charged Colloids: A (NVT) Monte-Carlo Study*, Molecular Simulation, **24**(1), p. 1-24 (2000).
23. B. Jonsson, et al., *Onset of Cohesion in Cement Paste*, Langmuir, **20**(16), p. 6702-6709 (2004).
24. H. Le Chatelier, *Recherches experimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*, Dunod diteurs, 1904.
25. S. Garrault-Gauffinet, A. Nonat, *Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation*, Journal of Crystal Growth, **200**(3-4), p. 565-574 (1999).
26. S. Garrault, A. Nonat, *Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: Experimental study and numerical simulations*, Langmuir, **17**(26), p. 8131-8138 (2001).
27. P. D. Tennis, H. M. Jennings, *A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes*, Cement and Concrete Research, **30**(6), p. 855-863 (2000).
28. H. M. Jennings, *Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II*, Cement and Concrete Research, **38**(3), p. 275-289 (2008).
29. G. Constantinides, F.-J. Ulm, *The effect of two types of CSH on the elasticity of cement-based materials: results from nanoindentation and micromechanical modeling*, Cement and Concrete Research, **2450** (2003).
30. S. F. Garrault, E. Lesniewska, A. Nonat, *Study of C-S-H growth on C3S surface during its early hydration*, Materials and Structures (Bagnieux, France), **38**(278), p. 435-442 (2005).
31. L. Guldbrand, et al., *Electrical double layer forces. A Monte Carlo study*, J.Chem.Phys. **80**(5) 2221-2228 (1984).
32. J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces, 2nd Edition*, San Diego: Academic Press, Harcourt Brace & Company, 1992.
33. S. P. Jiang, J. C. Mutin, A. Nonat, *Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting, I. The fundamental processes involved during the cement setting*. Cement and Concrete Research, **25**(4), p. 779-789 (1995).
34. S. P. Jiang, J. C. Mutin, A. Nonat, *Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting, II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process*, Cement and Concrete Research, **26**(3), p. 491-500 (1996).
35. C. Plassard, et al., *Nanoscale Experimental Investigation of Particle Interactions at the Origin of the Cohesion of Cement*. Langmuir, **21**(16), p. 7263-7270 (2005).
36. A. Nonat, *Du gâchage à l'état durci, ce sont les mêmes liaisons qui sont à l'oeuvre*, Revue française de génie civil, **2**(7), p. 759-765 (1998).
37. I. Pochard, et al., *The effect of polycations on early cement paste*, Cement and Concrete Research, **40**(10), p. 1488-1494 (2010).
38. A. Itul, A. N., R. Flatt, F. Svegli *The effects of silanes on the hydration of cement* Annales de Chimie - Science- des Matériaux, **3**(sup. 11), p. 283-290 (2008).
39. M. Zajac, et al., *Effect of temperature on the development of CSH during early hydration of C_3S* , Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Edited by J.J. Beaudoin, J. M. Makar and L. Raki, 8, 13, Montreal July 2007.
40. M. Zajac, S. G., A. Nonat, *Effect of the hydration temperature on mechanical resistance of Portland cement mortar and paste*, Cement Wapno Beton, **2**, p. 68-75 (2007).